

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 468 060** (13) **C2**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C09K 11/55 \(2006.01\)](#)[C09K 11/56 \(2006.01\)](#)[G01T 1/20 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**Статус: не действует (последнее изменение статуса: 27.04.2016)
Пошлина: учтена за 3 год с 27.04.2012 по 26.04.2013(21)(22) Заявка: [2010116448/05](#), 26.04.2010(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.04.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.04.2010

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2011 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: [27.11.2012](#) Бюл. № 33(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **КИДИБАЕВ М.М. и др.**
Термолюминесценция кристаллов KNaSO₄, Известия НАН КР, 2007, №4, с.14-17. RU 2370788
C1, 20.10.2009. US 3926836 A, 16.12.1975. US 3927328 A, 16.12.1975. МАМЫТБЕКОВ У.К. и др.
Люминесценция кристаллов двойных сульфатов с медью при возбуждении синхротронным
излучением ВУФ-мягкого рентгеновского диапазона. [вещное изображение \(открывается в отдельном окне\)](#)

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул.Мира, 19, УГТУ-УПИ, центр интеллектуальной
собственности, Т.В. Маркс

(72) Автор(ы):

Кидибаев Мустафа
Мусаевич (KG),
Шаршеев Каныбек
(KG),
Мамытбеков
Уланбек Кыдырович
(KG),
Денисов Геннадий
Степанович (KG),
Мильман Игорь
Игоревич (RU),
Шульгин Борис
Владимирович (RU),
Лисенко Дмитрий
Георгиевич (RU)

(73)

Патентообладатель(и):
Федеральное
государственное
автономное
образовательное
учреждение высшего
профессионального
образования
"Уральский
федеральный
университет имени
первого Президента
России Б.Н.
Ельцина" (RU)**(54) ДВОЙНОЙ К-NA-СУЛЬФАТ В КАЧЕСТВЕ РАБОЧЕГО ВЕЩЕСТВА**
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДЕТЕКТОРА РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ И
СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при измерении рентгеновского и гамма-излучения в персональной дозиметрии, при определении дозозатрат персонала рентгеновских кабинетов и обслуживающего персонала мобильных комплексов радиационного контроля, а также при радиоэкологическом мониторинге в зонах с повышенным радиационным фоном, в частности, на территориях хвостохранилищ урановых руд. Рабочим веществом для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения является двойной К-Na-сульфат состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$. Исходную смесь, содержащую, мас.%. K_2SO_4 33,2-33,6, Na_2SO_4 66,4-66,8, перемешивают, растворяют в воде в соотношении 1:1. Выращивание кристаллов состава $K_{2-x}Na_xSO_4$ ведут путем медленного изотермического испарения полученного водного раствора при pH 4-6, температуре

38,1-38,5°C и подсветке в течение суток светом красной лампы. Выращенные кристаллы нагревают на воздухе до температуры 150-160°C со скоростью 2,0-2,2°C/с, выдерживают при этой температуре в течение 3-5 мин и охлаждают в режиме естественного остывания кристаллов. Изобретение обеспечивает увеличение световыхода и чувствительности ТЛД-детектора рентгеновского и гамма-излучения. 2 н.п. ф-лы, 2 ил., 5 пр.

Изобретение относится к области дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения с помощью термолюминесцентных детекторов при решении задач персональной дозиметрии, особо при определении дозозатрат персонала рентгеновских кабинетов и обслуживающего персонала мобильных комплексов радиационного контроля, задач радиоэкологического мониторинга в зонах с повышенным радиационным фоном, особо на территориях хвостохранилищ отработанных урановых руд или других радиоактивных материалов и отходов.

Среди применяемых в дозиметрической практике запоминающих термолюминесцентных детекторов (ТЛД) достаточно широкое распространение получили ТЛД на основе сульфатов.

Известны давно применяемое в дозиметрической практике рабочее вещество для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения на основе сульфата кальция $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ и способ его получения (В.Ю.Иванов. Курс дозиметрии. М., Атомиздат, 1970. 392 с.). Известное рабочее вещество для ТЛД на основе $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ получают в виде монокристаллов или в виде таблеток, спрессованных из порошка. Рабочее вещество для ТЛД на основе $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ имеет простую кривую термовысвечивания с одним максимумом при 80-100°C. Спектр термостимулированной люминесценции (ТСЛ) $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ находится в пределах 400-590 нм с максимумом вблизи 500 нм и обеспечивает диапазон измеряемых доз рентгеновского и гамма-излучения до 10^2 Гр. Однако известное рабочее вещество для ТЛД на основе $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$ обладает недостаточно высоким световыходом ТСЛ.

Известен способ получения сцинтилляционных составов на основе $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ (патент РФ №2148837. МПК G01T 1/202, 3/06. Заявл. 19.04.1999; опубл. 10.05.2000. Бюл. №13). Кристаллы $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}$ выращивают методом медленного изотермического испарения из насыщенного водного раствора Li_2SO_4 , K_2SO_4 и H_2O в соотношении 1:1:1 при температуре 40°C при добавлении в исходный раствор сульфата меди $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве 8-10 г/л. Эффективный атомный номер кристаллов LiKSO_4 равен $Z_{\text{эфф}}=14,5$, он близок к эффективному атомному номеру биологической костной ткани $Z_{\text{эфф}}=12$, что практически снимает проблему зависимости чувствительности детектора от энергии, то есть снимает проблему «хода с жесткостью». Однако вышеописанный способ по патенту РФ №2148837 известен как способ получения сцинтиллятора на основе $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ с максимумами спектра свечения при 435-445 нм и длительностью сцинтилляционной вспышки ~90 нс при α -возбуждении, термолюминесцентные свойства этого состава в патенте не описаны.

Известны рабочее вещество абсорбционного детектора рентгеновского излучения и способ его получения на основе кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}$ (К.Шаршеев, Ч.Т.Ордобаева.

/ О симметрии окружения примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах KNaSO_4 . // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. научн. труд. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1999. Вып 1. С.59-62). Кристаллы KNaSO_4 (тригональная сингония. $R\bar{3}m1$, $a=5,6066$ Å, $c=7,177$ Å, $z=2$) с примесью меди Cu^{2+} были выращены методом изотермического испарения из насыщенного водного раствора сульфатов калия и натрия при постоянной температуре 37°C (pH 5-6). Примесь вводили в виде $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 15 г/л. Для выращенных по известному способу кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}$ край поглощения расположен в области 365-380 нм ($E_g=3,25-3,38$ эВ), а основная полоса поглощения, используемая в качестве рабочей полосы абсорбционного детектора рентгеновского излучения, расположена в области 750-900 нм (с двумя максимумами при 824 и 848 нм). Однако известный способ разработан для получения кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}$ в качестве рабочих веществ только для абсорбционных детекторов рентгеновского излучения. О применении составов KNaSO_4 в качестве рабочего вещества термолюминесцентного дозиметра в упомянутом выше источнике ничего не говорится. Совершенно аналогичный способ получения кристаллов $\text{KNaSO}_4:\text{Cu}^{2+}$ для абсорбционного и ЭПР-детекторов, и не для ТЛД детектора описан в монографии (Шаршеев К. / Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов. // Каракол-Екатеринбург: Иссык-Кульский гос. университет ОАО «Полиграфист», 1999. 209 с.). Способ изотермического испарения отличался от описанного выше только температурой раствора: не 37°C, а 35°C.

Известно рабочее вещество термолюминесцентного детектора (термолуминофора) на основе сульфата K_2SO_4 (Л.М.Ким, Т.Л.Кукетаев, А.Х.Орозбаев. /

Термостимулированная люминесценция сульфата калия. // Сб. тезисов докладов

международной конф. по радиационной физике. Бишкек-Каракол. Иссык-Кульский государственный университет, 1999. С.43). Кристаллы K_2SO_4 имеют пики ТСЛ при 170-175, 200-205, 218-220, 230-265, 310-340, 345-350 и 400-410 К. Недостатками известного термолюминофора являются наличие большого числа пиков ТСЛ, а также невысокий световыход ТСЛ кристаллов K_2SO_4 .

Известны сцинтилляционный состав и способ его получения на основе кристаллов, близких по стехиометрии к $KNaSO_4$: Li, Cu (патент РФ №2370788. М.М.Кидибаев, К.Шаршеев, У.К.Мамытбеков, А.Н.Черепанов, Б.В.Шульгин. МПК G01T 1/20, 1/202, 3/06. Заявл. 02.06.2008, опубл. 20.10.2009. Бюл. №29). Для получения сцинтилляционного состава исходные ингредиенты, мас. %: Na_2SO_4 64,7-65,5; K_2SO_4 33,3-31,5; Li_2SO_4 1-1,5 и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1,0-1,5 растворяют в воде в соотношении 1:1. При этом образуется насыщенный водный раствор сульфатов, который нагревают до 38°C. Синтез кристаллов, близких по стехиометрии к $KNaSO_4$:Li, Cu ведут при этой же (38°C) температуре методом медленного изотермического испарения. Стехиометрия продукта, полученного по патенту РФ №2370788, не определялась. Однако вышеописанный способ применялся только для получения сцинтилляторов, то есть детекторов, работающих в on-line режиме. О рабочем веществе запоминающего термолюминесцентного детектора на основе К-Na-сульфата в известном патенте не упоминается.

Известны люминофор и способ его получения на основе кристаллов $KNaSO_4$:Me (Me=Cu, Cr) (У.К.Мамытбеков, В.Ю.Иванов, Г.С.Денисов, К.Шаршеев, М.М.Кидибаев / Люминесценция кристаллов $KNaSO_4$:Me (Me=Cu, Cr) при возбуждении синхротронным излучением // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2008. Вып.24. С.165-170). Кристаллы сульфатов, близкие по стехиометрии к $KNaSO_4$, были выращены из насыщенного водного раствора сульфатов калия и натрия методом медленного изотермического испарения при постоянной температуре 42°C. Полученные таким способом кристаллы сульфатов, близкие по стехиометрии к $KNaSO_4$, имеют полосы люминесценции при ~2,9 эВ (428 нм) и ~6,5 эВ (190 нм), полосы возбуждения при 7,0, 9,5 и 12 эВ и ширину запрещенной зоны $E_g \geq 9,5$ эВ. Однако термолюминесцентные свойства кристаллов, близких по стехиометрии к $KNaSO_4$, в вышеупомянутой статье не описаны, точная стехиометрия полученных кристаллов не определялась, а К-Na-сульфат не представлен как рабочее вещество для термолюминесцентного детектора.

Наиболее близким к заявляемому по составу ингредиентов и способу синтеза является известный способ получения рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского излучения на основе кристаллов, близких по стехиометрии к $KNaSO_4$ (М.М.Кидибаев, Г.С.Денисов, К.Шаршеев, О.И.Клименко, У.К.Мамытбеков. Термолюминесценция кристаллов $KNaSO_4$. Известия НАН КР, 2007, №4. С.14-17). Кристаллы $KNaSO_4$ были выращены из насыщенного водного раствора сульфатов калия и натрия методом медленного изотермического испарения при температуре 38°C. Соотношение количества солей в 100 г растворителя составляло 66,7 г Na_2SO_4 и 33,3 г K_2SO_4 . Для стимуляции роста кристаллов $KNaSO_4$ в раствор добавляли несколько капель серной кислоты для получения pH 4-6. Выращенные кристаллы имели дипирамидальную форму. Однако стехиометрия полученных кристаллов в известной публикации не определялась. После облучения в течение 1 часа выращенных кристаллов К-Na-сульфата рентгеновским излучением на установке УРС-70 рентгеновской трубкой 1БПВ1 с ванадиевым антикатодом (U=55 кв, I=10 mA) были проведены измерения ТСЛ. Кривые ТСЛ кристаллов $KNaSO_4$, полученных по известному способу, имеют одну полосу с максимумом при 322 К (49°C), которая состоит из двух подполос с максимумами при 317 К (44°C) и 327 К (54°C). Недостатками известного способа получения рабочего вещества ТЛД на основе Na-K-сульфата являются низкая интенсивность и невысокая температура пика ТСЛ, что снижает чувствительность ТЛД и стабильность фединга.

Задачей изобретения является разработка состава двойного К-Na-сульфата, обладающего свойствами, позволяющими использовать его в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения с повышенным световыходом и более высокотемпературным пиком термостимулированной люминесценции.

Поставленная задача решена путем разработки нового двойного К-Na-сульфата состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$, в качестве рабочего вещества для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения, обладающего более высоким световыходом ТСЛ, большей запасаемой светосуммой и более высокотемпературным пиком ТСЛ.

Поставленная задача решена также в способе получения двойного сульфата состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$, включающем приготовление исходной смеси ингредиентов, содержащей, мас. %: K_2SO_4 33,2-33,6, Na_2SO_4 66,4-66,8, перемешивание указанных ингредиентов, растворение приготовленной смеси

ингредиентов в воде в соотношении 1:1, последующее выращивание кристаллов состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$, путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора смеси сульфатов при pH 4-6 при температуре 38,1-38,5°C при подсветке в течение суток светом красной лампы и дополнительную термохимическую обработку выращенных кристаллов путем нагрева кристаллов до температуры 150-160°C со скоростью 2,0-2,2°C/с, выдержке при этой температуре в течение 3-5 мин и последующего охлаждения в режиме естественного остывания кристаллов.

Сущность изобретения заключается в следующем. Предложен новый двойной K-Na-сульфат состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$, в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения, предложен также и способ его получения. Предлагаемый способ включает в себя выполнение следующих процедур: приготовление исходной смеси ингредиентов, содержащей, мас. %: K_2SO_4 33,2-33,6; Na_2SO_4 66,4-66,8, перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов K-Na-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH 4-6, причем синтез кристаллов ведут при температуре 38,1-38,5°C при подсветке в течение суток светом красной лампы, а полученные кристаллы состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$, подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью 2,0-2,2°C/с до температуры 150-160°C, выдерживают при этой температуре в течение 3-5 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.

Полученный по новому предлагаемому способу K-Na-сульфат состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$, в качестве рабочего вещества для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения обладает ТСЛ с повышенными техническими характеристиками: пик ТСЛ расположен при более высокой (~100°C) температуре, а световой выход ТСЛ увеличен в 1,5-1,75 раза. Спектр ТСЛ находится в пределах 410-440 нм. Эффективный атомный номер $Z_{эф}$ полученного K-Na-сульфата, рассчитанный для комптон-эффекта и фотоэффекта, не ниже 14,2.

Улучшение технических характеристик рабочего вещества для термолюминесцентного детектора обеспечено выбором оптимальной температуры синтеза и за счет дополнительной термохимической обработки кристаллов $K_{2-x}Na_xSO_4$, приводящей к освобождению кристаллов от молекул структурно-несвязанной воды, присутствующих в кристаллах, выращиваемых из водных растворов. Предлагаемый способ обеспечивает стабилизацию фединга за счет повышения температуры пика ТСЛ и удаления с помощью термообработки структурно-несвязанной воды. Предлагаемая термохимическая обработка рабочего вещества термолюминесцентного детектора является достаточно эффективной. Это будет показано на конкретных примерах ниже. Несмотря на свою относительную простоту она обеспечивает повышение световых выходов ТСЛ для детекторов состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$, в полтора-два раза, повышение чувствительности ТЛД-детектора и стабилизацию фединга.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,6 г (33,6 мас. %), Na_2SO_4 66,4 г (66,4 мас. %). Проводят тщательное перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов K-Na-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH 4. Далее ведут синтез кристаллов при температуре 38,1°C при подсветке раствора в течение суток светом красной лампы. Процесс выращивания кристаллов $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ размером 12-15 мм занимает не менее месяца. (Подсветка красной лампой нужна для снижения времени синтеза за счет ускоренного формирования первичного зародыша кристалла). Выращенные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$. На последней стадии приготовления рабочих веществ для ТЛД полученные кристаллы $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью 2,0°C/с до температуры 150°C, выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.

Проведенный химический анализ выращенных кристаллов двойного сульфата позволил не только установить химическую формулу полученного двойного сульфата $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, но и определить содержание основных примесей, мас. %: Fe 6,49 E-02, Mg 2,01 E-02, Al 1,17 E-02, Cu 2,05 E-02, Sr 1,8 E-03, Ni 9,47 E-04 и Mn 1,56 E-04. Несмотря на наличие указанных примесей, полученные образцы рабочего вещества ТЛД на основе $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ обладают весьма большой запасенной светосуммой, что проявляется в виде интенсивного рабочего пика ТСЛ.

Кривые ТСЛ измеряли для изготовленных в виде ТЛД-таблеток размером $5 \times 5 \times 1$ мм образцов двойного К-На-сульфата $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$. Образцы облучали рентгеновским излучением (рентгеновская трубка Eclipse IV Lab Rh. Oxford Instruments, 40 кВ, 20 мкА, Rh-антикатод) в течение 1 минуты. Поглощенная доза в месте расположения образцов составляла величину около 1 Гр. Измерения ТСЛ проводили по стандартной методике. В качестве приемного устройства использовали фотоэлектронный умножитель ФЭУ-142, спектральная чувствительность которого хорошо согласуется со спектром ТСЛ предложенных рабочих веществ для термолюминесцентной дозиметрии.

На Фиг.1 приведены кривые ТСЛ предлагаемого рабочего вещества на основе $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$. Они имеют интенсивный максимум, расположенный при $T_m \sim 100^\circ\text{C}$.

Данные соответствуют образцам, прошедшим термохимическую обработку. Зависимость накапливаемой светосуммы от температуры синтеза образцов приведена на Фиг.2 для трех температур синтеза: 36, 38,1 и 42°C . Данные получены для образцов состава $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$, также прошедшим термохимическую обработку. Роль термообработки оказывается весьма существенной. Так, например, для случая температуры синтеза $38,1^\circ\text{C}$ накопленные светосуммы в прошедших и не прошедших термохимическую обработку образцах $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ соотносятся как 1,57:1. Аналогичные результаты получены и в случае регистрации гамма-излучения при использовании изотопов ^{241}Am , ^{144}Ce или ^{137}Cs .

Сравнительные испытания показали, что полученное по предлагаемому способу рабочее вещество для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения на основе кристалла двойного К-На-сульфата состава $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, выращенного путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH 4 при температуре $38,1^\circ\text{C}$, обладает настолько эффективной ТСЛ, что по интенсивности рабочего пика ТСЛ (при пересчете на единицу массы термолуминофора) не уступает такому известному рабочему веществу ТЛД как ТЛД 500 К (ТУ 2655-006-02069208-95).

Пример 2. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,2 г (33,2 мас.%), Na_2SO_4 66,8 г (66,8 мас.%). Проводят тщательное перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-На-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH 4. Далее ведут синтез кристаллов при температуре $38,5^\circ\text{C}$ при подсветке в течение суток светом красной лампы, полученные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$, далее полученные кристаллы $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,2^\circ\text{C}/\text{с}$ до температуры 160°C , выдерживают при этой температуре в течение 5 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов. Процесс выращивания кристаллов $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$ размером 12-15 мм занимает не менее месяца. Выращенные кристаллы подвергают химическому анализу и определяют химическую формулу их состава как $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$.

Последняя стадия приготовления рабочих веществ для ТЛД состоит в том, что полученные кристаллы $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,0^\circ\text{C}/\text{с}$ до температуры 150°C , выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.

Проведенный химический анализ выращенных кристаллов двойного сульфата позволил не только установить химическую формулу полученного двойного сульфата как $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$, но и определить наличие основных примесей. Содержание примесей оказалось примерно таким же, как в примере 1. Несмотря на наличие указанных примесей полученные образцы $K_{1,4}Na_{0,6}SO_4$ обладают весьма эффективной ТСЛ. Вид кривых ТСЛ для этих образцов, приготовленных в виде ТЛД-таблеток размерами $5 \times 5 \times 1$ мм, такой же, (основной пик ТСЛ расположен при $\sim 100^\circ\text{C}$), как для кристаллов двойного сульфата $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, выращенного при температуре $38,1^\circ\text{C}$, Фиг.1. (Условия измерения такие же, как и в Примере 1.)

Пример 3. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,4 г (33,4 мас.%), Na_2SO_4 66,6 г (66,6 мас.%). Проводят тщательное перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-На-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH 4. Выращивание кристаллов ведут при температуре $38,3^\circ\text{C}$ при подсветке в течение суток светом красной лампы. Полученные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, далее полученные кристаллы $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,1^\circ\text{C}/\text{с}$ до температуры 160°C , выдерживают при

этой температуре в течение 4 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов. Вид кривых ТСЛ для состава $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$ такой же, как на Фиг.1. Выращенные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$. Процесс выращивания кристаллов $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$ размером 12-15 мм занимает не менее месяца.

Последняя стадия приготовления рабочих веществ для ТЛД состоит в том, что полученные кристаллы $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,0^\circ C/c$ до температуры $150^\circ C$, выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.

Проведенный химический анализ выращенных кристаллов двойного сульфата позволил не только установить химическую формулу полученного двойного сульфата $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, но и определить наличие основных примесей. Содержание примесей оказалась примерно таким же, как в примере 1. Несмотря на наличие указанных примесей полученные образцы $K_{1,6}Na_{0,4}SO_4$, изготовленные в виде ТЛД-таблеток, обладают достаточно эффективной ТСЛ. Вид кривых ТСЛ для этих образцов, приготовленных в виде ТЛД-таблеток размерами $5 \times 5 \times 1$ мм, такой же, (основной пик ТСЛ расположен при $\sim 100^\circ C$), как для кристаллов двойного сульфата $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, выращенных при температуре $38,1^\circ C$, Фиг.1. Состав характеризуется такой же большой запасенной светосуммой в пике ТСЛ при $\sim 100^\circ C$, как и состав $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, выращенный при температуре $38,1^\circ C$. (Условия измерений, результаты которых приведены в Примере 3, такие же, как и в Примере 1).

Пример 4. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,6 г (33,6 мас.%), Na_2SO_4 66,4 г (66,4 мас.%), то есть как и в Примере 1. Проводят перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-Na-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH 4, при температуре $36^\circ C$ при подсветке в течение суток светом красной лампы. Полученные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$. Процесс выращивания кристаллов $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ размерами 12-15 мм занимает не менее месяца.

На последней стадии приготовления рабочих веществ для ТЛД полученные кристаллы $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,0^\circ C/c$ до температуры $150^\circ C$, выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов. Кривая ТСЛ для рабочих веществ ТЛД рентгеновского и гамма-излучения на основе кристаллов со стехиометрией $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, выращенных при температуре $36^\circ C$ и изготовленных в виде ТЛД-таблеток размерами $5 \times 5 \times 1$ мм, приведена на Фиг.1. (Условия измерения, как и в Примере 1). Как видно из Фиг.1, интенсивность рабочего пика ТСЛ ($T_m = 87^\circ C$) для состава, выращенного при $36^\circ C$, более чем в 2 раза ниже, чем у состава с аналогичной стехиометрией, но выращенного при оптимальной температуре $38,1-38,5^\circ C$. Понижение температуры синтеза приводит к снижению запасенной светосуммы более чем в 2 раза, Фиг.2. Роль термообработки также оказывается весьма существенной. Для температуры синтеза $36^\circ C$ накопленные светосуммы в прошедших и не прошедших термохимическую обработку образцах $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ соотносятся как 2,03:1.

Пример 5. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: K_2SO_4 33,6 г (33,6 мас.%), Na_2SO_4 66,4 г (66,4 мас.%), то есть при том же соотношении ингредиентов, что и в Примере 1. Проводят перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов К-Na-сульфата путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при pH 4, при температуре $42^\circ C$ при подсветке в течение суток светом красной лампы. Полученные кристаллы подвергают химическому анализу, что позволяет определить химическую формулу их состава как $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$. Процесс выращивания кристаллов $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ размером 12-15 мм при температуре $42^\circ C$ также занимает не менее месяца.

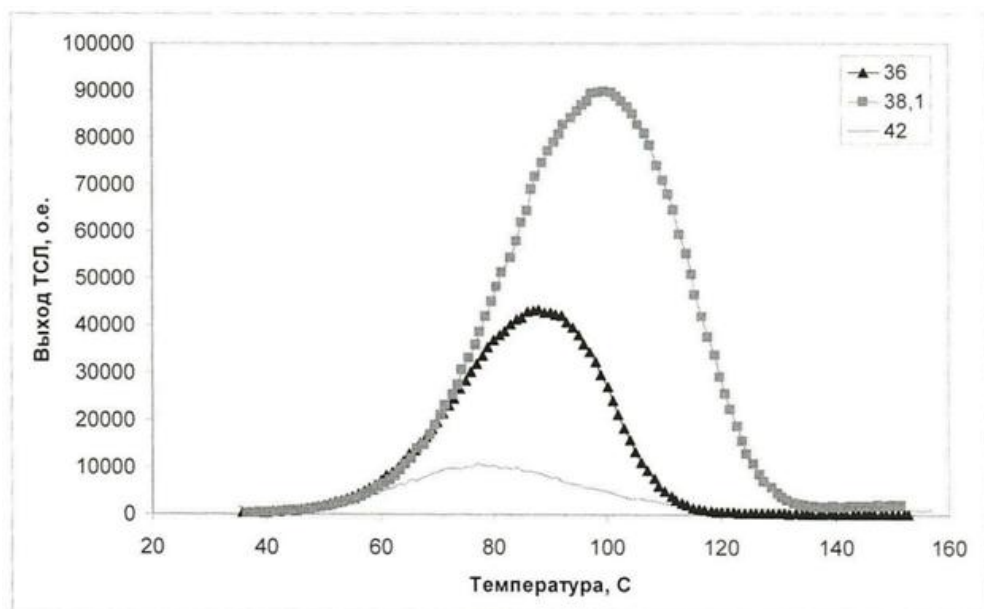
На последней стадии приготовления рабочих веществ для ТЛД выращенные кристаллы $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$ подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,0^\circ C/c$ до температуры $150^\circ C$, выдерживают при этой температуре в течение 3 минут и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов. Кривая ТСЛ для рабочих веществ ТЛД рентгеновского и гамма-излучения на основе кристаллов со стехиометрией $K_{1,5}Na_{0,5}SO_4$, выращенных при температуре $42^\circ C$ и используемых в виде таблеток размерами $5 \times 5 \times 1$ мм приведена на Фиг.1. (Условия измерения такие же,

как и в Примере 1). Как видно из Фиг.1, интенсивность рабочего пика ТСЛ ($T_m=77^\circ\text{C}$) для этого состава почти в 10 раз ниже чем у состава с аналогичной стехиометрией, но выращенного при оптимальной температуре $38,1-38,5^\circ\text{C}$. Повышение температуры синтеза кристаллов со стехиометрией $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$ до температуры 42°C приводит к существенному снижению запасенной светосуммы, Фиг.2. Повышение температуры синтеза вызывает аналогичный эффект для рабочих веществ ТЛД на основе К-На-сульфатов с другим соотношением элементов, с другой стехиометрией в конечных продуктах синтеза. Роль термообработки для образцов, выращенных при температуре 42°C , также оказывается весьма существенной. Для температуры синтеза 42°C накопленные светосуммы в прошедших и не прошедших термохимическую обработку кристаллических образцах $\text{K}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{SO}_4$ соотносятся как 1,9:1.

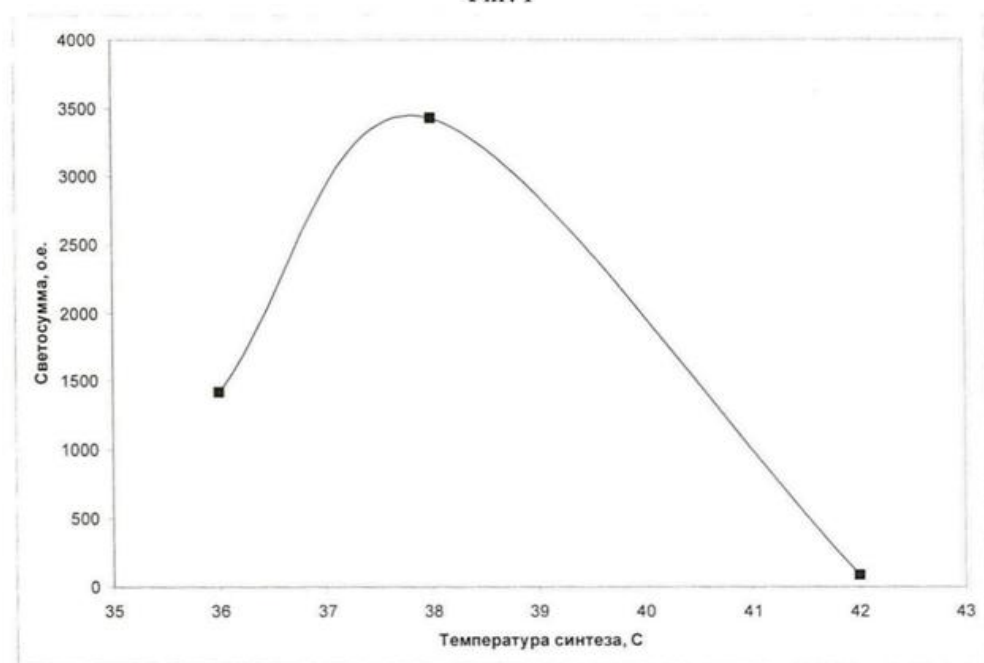
Предложенный двойной К-На-сульфат состава $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$, где $x=0,4-0,6$, в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения и предложенный способ его получения отвечают требованиям новизны, технической полезности и промышленной применимости.

Формула изобретения

1. Двойной К-На-сульфат состава $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$, где $x=0,4\div 0,6$, в качестве рабочего вещества термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения.
2. Способ получения двойного К-На-сульфата состава $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$, где $x=0,4\div 0,6$, включающий приготовление исходной смеси ингредиентов, содержащей, мас. %: K_2SO_4 33,2-33,6, Na_2SO_4 66,4-66,8, перемешивание указанных ингредиентов смеси, растворение исходной смеси ингредиентов в воде в соотношении 1:1 и последующее выращивание кристаллов путем медленного изотермического испарения насыщенного водного раствора сульфатов при рН 4÷6, причем синтез кристаллов К-На-сульфата ведут при температуре $38,1-38,5^\circ\text{C}$ при подсветке раствора в течение суток светом красной лампы, а полученные кристаллы состава $\text{K}_{2-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$, где $x=0,4\div 0,6$, подвергают дополнительной термохимической обработке: нагревают в атмосфере воздуха со скоростью $2,0\div 2,2^\circ\text{C}/\text{с}$ до температуры $150-160^\circ\text{C}$, выдерживают при этой температуре в течение 3÷5 мин и охлаждают до комнатной температуры в режиме естественного остывания кристаллов.



Фиг. 1



Фиг. 2

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **27.04.2013**

Дата публикации: [20.02.2014](#)